

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-120929

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G03F 7/004  
G03F 7/029  
H01L 21/027

(21)Application number : 06-203763

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.08.1994

(72)Inventor : KIHARA NAKO  
SAITO SATOSHI  
GOKOCHI TORU  
MOTOMIYA AKINORI  
SHIROUCHI TAKASHI  
WAKABAYASHI HIROMITSU  
NAKASE MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 05217729    Priority date : 01.09.1993    Priority country : JP

## (54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive compsn. suppressing trailing, capable of forming a pattern having a satisfactory cross-sectional shape and improving the resolution, a margin for time between processes and dimensional uniformity within the surface of a substrate because of enhanced environmental stability.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. contains a compd. having an acid- decomposable substituent (dissolution inhibiting group) and a compd. which generates an acid under irradiation with chemical radiation and the amt. of the acid generating compd. is  $\geq 5\text{mol}\%$  of the amt. of the dissolution inhibiting group. It is preferable that this photosensitive compsn. further contains a basic compd. having pKa of  $\leq 6$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-120929

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 5 月 12 日

|                            |         |                          |
|----------------------------|---------|--------------------------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号    | F I                      |
| G03F 7/039                 | 501     |                          |
| 7/004                      | 503     |                          |
| 7/029                      |         |                          |
| H01L 21/027                |         |                          |
|                            | 7352-4M | H01L 21/30               |
|                            |         | 502 R                    |
|                            | 審査請求    | 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) |

|              |                        |          |  |
|--------------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平 6-203763           | (71) 出願人 | 000003078<br>株式会社東芝<br>神奈川県川崎市幸区堀川町 72 番地        |
| (22) 出願日     | 平成 6 年 (1994) 8 月 29 日 | (72) 発明者 | 木原 尚子<br>神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株<br>式会社東芝研究開発センター内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平 5-217729           | (72) 発明者 | 斎藤 聡<br>神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株<br>式会社東芝研究開発センター内  |
| (32) 優先日     | 平 5 (1993) 9 月 1 日     | (72) 発明者 | 後河内 透<br>神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株<br>式会社東芝研究開発センター内 |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)               | (74) 代理人 | 弁理士 鈴江 武彦  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

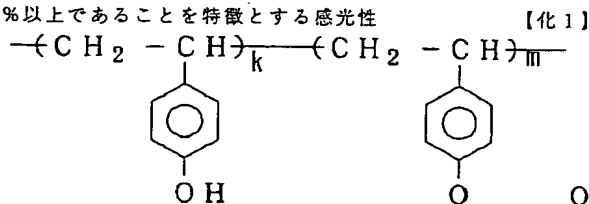
(57) 【要約】

【目的】 据引きを低減し、良好な断面形状を有するパターンを形成可能であり、かつ環境に対する安定性を増加させることによって、その解像性、及びプロセス間の引き置きマージン、基板面内における寸法均一性を向上させた感光性組成物を提供する。

【構成】 酸により分解する置換基（溶解抑止基）を有する化合物と、化学放射線に照射により酸を発生する化合物とを含有し、前記酸を発生する化合物が、前記溶解抑止基の 5 モル% 以上であることを特徴とする感光性組成物である。さらに、p K a が 6 以下の塩基性化合物を含有することが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

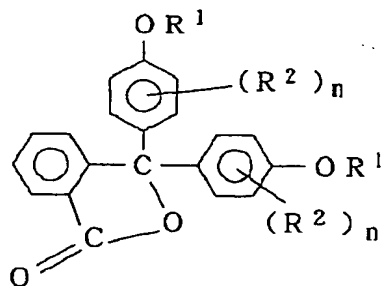
【請求項1】 酸により分解する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有し、前記酸を発生する化合物が、前記酸により分解する置換基の5モル%以上であることを特徴とする感光性



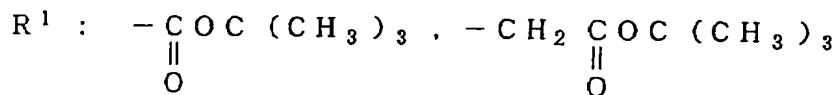
(1)

(上記一般式(1)中、k及びmは0又は正の数である。)

【請求項3】 前記酸により分解する置換基を有する化



(2)

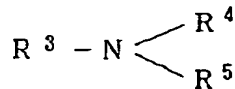


$\text{R}^2$  : 水素原子、又は1価の有機基

(上記一般式(2)中、nは1~4の整数である。)

【請求項4】 前記化学放射線の照射により酸を発生する化合物がオニウム塩である請求項1~3のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項5】 pKaが6以下である塩基性化合物をさらに含有する請求項1~4のいずれか1項に記載の感光



(3)

(上記一般式(3)中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、および $\text{R}^5$ は、水素原子、フェニル基、またはアルキル基のいずれかであり、少なくとも1つは芳香環を有する。さらにその一部がアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、またはニトロ基によって置換されているもよい。)

## 【発明の詳細な説明】

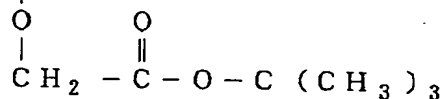
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置、特に大規模集積回路(LSI)の微細加工に用いられる感光性組成物に関する。

組成物。

【請求項2】 前記酸により分解する置換基を有する化合物が、下記化1に示す一般式(1)で表わされる化合物である請求項1に記載の感光性組成物。

【化1】



合物が、下記化2に示す一般式(2)で表わされる化合物である請求項1に記載の感光性組成物。

【化2】

性組成物。

【請求項6】 前記pKaが6以下である塩基性化合物が、下記化3に示す化合物である請求項5に記載の感光性組成物。

【化3】

【0002】

【従来の技術】 LSI等の半導体装置の製造では、フォトリソグラフによる微細加工技術が採用されている。かかる技術は、具体的には、以下の如きプロセスに沿って行なわれる。即ち、まずシリコン単結晶ウェハ等の基板上に、例えばスピンコーティング法によってフォトリソレジスト膜を形成する。次いで、このレジスト膜に対して露光を行った後、現像、リンス等の処理を施してレジストパターンを形成する。続いて、レジストパターンを耐エッチングマスクとして露光するウェハ表面をエッチングすることにより微細な幅の線や窓を開孔し、所望のパタ

ーンを形成する。

【0003】LSIの製造工程においては、LSIの高密度集積化に伴い、リソグラフィ技術において、より微細なパターン形成の可能な加工技術が求められており、この超微細加工には、例えば、特開昭63-27829などに開示されている化学増幅型レジストが使用されている。このレジストは、アルカリ可溶性樹脂、溶解抑制剤、および酸発生剤を含有する感光性組成物である。このレジストでは、未露光の状態では溶解抑制成分によりアルカリ現像液への溶解性が抑えられているが、紫外線、X線、又は高エネルギーの電子線を照射することによって酸発生剤が分解する。これにより発生した酸は、ペーキング処理により触媒として作用して溶解抑制剤を分解し、露光された部分をアルカリ現像液に可溶化させる。即ち、この組成物はポジ型レジストである。

【0004】上述のように、酸触媒型ポジ型レジストを用いたパターン形成は、露光により微量の酸を発生させ、その酸を触媒として連鎖反応的に溶解抑制基を分解し、露光部分の現像液への溶解速度を増大させることにより行なわれている。

【0005】化学増幅型レジストは、露光により発生する酸が微量であるために、周囲の影響を受けやすく、それに起因してパターンの断面形状に異常を生じることがある。例えば、基板素材の影響によって、得られるパターンの基板との界面に裾引きが生じる。パターンの裾引きは、特にクロママスク基板等を用いた場合に生じやすい。また、酸は、大気中に存在する微量の塩基性物質などにより容易に中和されるので、その結果、酸触媒機能が失われて、例えば、得られるパターンのレジスト膜表面にT-Toppingと呼ばれる難溶化層が形成される。裾引きおよびT-Toppingのようなパターン形状の異常は、解像性を低下させる原因となる。

【0006】少ない露光量によりパターンを形成できることが化学増幅型レジストの長所であるが、その特徴であるところの高感度特性が、逆に環境雰囲気の影響による解像性の低下を招いていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、基板との界面における裾引きを低減し、良好な断面形状を有するパターンを形成可能であり、かつ、環境に対する安定性を増加させることによってその解像性、およびプロセス間の引き置きマージン、基板面内における寸法均一性を向上させた感光性組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、酸により分解する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有し、前記酸を発生する化合物が、前記酸により分解する置換基の5モル%以上であることを特徴とする感光性

組成物を提供する。

【0009】また、本発明の感光性組成物は、溶解抑制基の5モル%以上の酸発生剤に加えて、pKaが6未満の塩基性化合物を含有することが好ましい。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の感光性組成物において使用される、酸により分解する置換基（溶解抑制基）を有する化合物は、置換基が分解した後にアルカリ溶解性を有するものであることが好ましい。レジスト現像液としてアルカリ水溶液を用いることが、低公害性の点から好ましいので、レジスト膜の露光領域のアルカリ溶解性を促進させるためである。

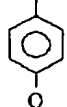
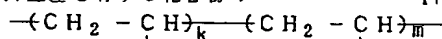
【0011】酸によって分解し得る置換基としては、例えば、*t*-ブチルエステル、イソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、ベンジルエステルなどのエステル類；テトラヒドロピラニルエーテルなどのエーテル類；*t*-ブトキシカーボネート、メトキシカーボネート、エトキシカーボネートなどのアルコキシカーボネート類；トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリフェニルシリルエーテルなどのシリルエーテル類等をあげることができる。

【0012】これらの置換基は、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、トリ（ヒドロキシフェニル）メタン、フェノールフタレイン、クレゾールフタレイン、チモールフタレイン、カテコール、ピロガロール、ナフトール、安息香酸誘導体などの低分子量芳香族化合物；コレート、ステロイド化合物、テルペノイド誘導体、糖類などの低分子量脂肪族アルコール類に、直接、または置換基を介して導入して使用することができる。

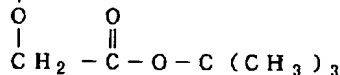
【0013】また、次に示すような高分子量化合物の一部、又は全部の水酸基、又はカルボキシル基を溶解抑制基により置換して用いてもよい。高分子量化合物としては、例えば、フェノール誘導体をホルムアルデヒドを用いて酸性条件下で重縮合したノボラック樹脂であって、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ハロゲン化フェノール、ナフトール等を骨格に含む重合体；ビニルフェノール樹脂、通常のポリビニルフェノールを水素添加によって透明性を向上させたビニルフェノール；溶解速度を抑制するために一部の水酸基をメチル基、アセチル基、ブチルオキシカルボニル基、又はビラニル基で保護したビニルフェノール誘導体；スチレン等を白金触媒で付加したスチレン化ビニルフェノール；又はスチレンとビニルフェノール、スルフォンの共重合体等が挙げられる。その他、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、4-ヒドロキシマレイミド、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルフェノールと、アクリル酸又はメタクリル酸との共重合体；芳香環を含むビニル系化合物とポリアクリル酸やポリメタクリル酸との共重合体；ポリイミド前駆体（ポリアミック酸）等が挙げられる。

【0014】これらのアルカリ可溶性化合物は、溶解抑

止基を導入した組成のレジスト組成としてのレジストコントラスト、溶解速度調整のために、2種以上を組み合わせ使用してもよい。溶解抑止基を有する化合物の一

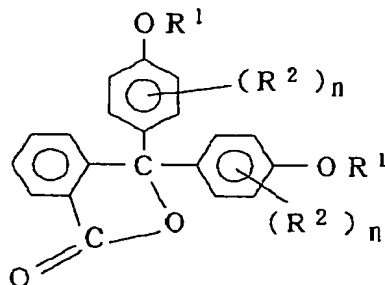


( 1 )

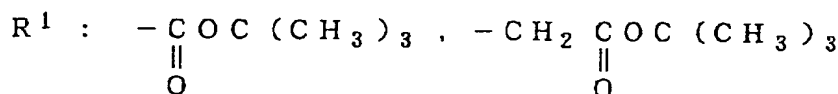


【 0 0 1 6 】

10 【化5】



( 2 )



$\text{R}^2$  : 水素原子、又は1価の有機基

【 0 0 1 7 】上記式 ( 1 ) において、 $k$  および  $m$  は、0 または正の数であり、式 ( 2 ) において、 $n$  は1~4の整数である。本発明の感光性組成物において、化学放射線の照射により酸を発生する化合物としては、例えば、オニウム塩、オルトキノンジアジドスルホン酸誘導体、有機ハロゲン化物、スルホン酸誘導体、スルホニル化合物等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】前記オニウム塩としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 $p\text{-NO}_2\text{PhSO}_3^-$  等を対イオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられるが、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩が特に好ましい。このようなオニウム塩は、化学放射線に対して感度が良好な酸発生剤として知られている。しかしながら、オニウム塩の対イオンがテトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオンである場合、これらオニウム塩により発生する酸の強度が不十分であり、前記酸により分解する化合物の分解反応を十分に行なうことができないことがある。さらに、上記オニウム塩は、いずれも半導体素子製造工程において混入を制限されている元素を含有することになるため、その使用に関して工程管理条件が厳しくなる。このような点から、対アニオンが、メタンスルホン酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオ

具体例を下記化4および化5に示す。

【 0 0 1 5 】

【化4】

ン、トルエンスルホン酸アニオン等のルイス塩基であるオニウム塩が本発明において好ましい。

【 0 0 1 9 】具体的には、ジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジ-*t*-ブチルフェニルヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、*t*-ブチルトリフェニルスルホニウム等のトリフルオロ酢酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩化合物、及びこれらオニウム塩のフェニル基に置換基を有する化合物が挙げられる。

【 0 0 2 0 】前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物として、例えば、米国特許第3, 515, 552号、同第3, 536, 489号、同第3, 779, 778号、及び西ドイツ特許公開報第2, 243, 621号に開示されたものが挙げられる。

【 0 0 2 1 】また、化学放射線の照射により酸を発生する化合物の他の例としては、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号、および特開昭50-36209号に開示された化合物が挙げられる。

【 0 0 2 2 】以上の化学放射線の照射により酸を発生する化合物を具体的に例示すると、ジ(パラターシャリーブチルベンゼン)ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニ

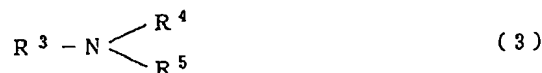
トロベンジルバタトルエンスルホネート、トリフェニル  
スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ  
(ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフル  
オロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムバタ  
トルエンスルホネート、4-(ジ-n-プロピルアミノ)  
-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリ  
ル-メルカプト-2, 5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾ  
ニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボ  
レート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェ  
ート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロ  
ン、4-(3, 4, 5-トリメトキシ-スチリル)-6  
-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシ  
-スチリル)-6-(3, 3, 3-トリクロロ-プロペ  
ニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチル-ベンズイ  
ミダゾール、2-トリプロモメチル-キノロン、2, 4  
-ジメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-  
ジプロモアセチル-安息香酸、1, 4-ビス-ジプロモ  
メチル-ベンゼン、トリス-ジプロモメチル-S-トリ  
アジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-  
4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2  
-(ナフチル-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロ  
メチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)  
-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、  
2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル)-  
4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2  
-(ベンゾピラニ-3-イル)-4, 6-ビス-トリクロ  
ロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アン  
トラシ-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル  
-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-  
4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、o  
-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等が  
挙げられる。

【0023】前記酸発生剤の含有量は、溶解抑止基の5  
モル%以上であり、この量は、組成物の固形分の3重量  
部以上に相当する。なお、酸発生剤は、飽和するまで組  
成物に加えてもよいが、好ましくは、溶解抑止基の7~  
20モル%である。

【0024】本発明の感光性組成物において用いられ得  
るpKaが6以下の塩基性化合物としては、例えば、ア  
ミン化合物、含窒素複素環化合物などが挙げられる。具  
体的には、ピリジンなどの含窒素複素環化合物、化合物  
自体の塩基性を低下させるため、置換基として電子吸  
引性基を有するアミン化合物、または、窒素原子周囲に  
高い置換基を有する含窒素化合物が挙げられる。よ  
り具体的には、アニリン、ジフェニルアミン、トリフェ  
ニルアミン誘導体、ピリジン誘導体などが挙げられる。  
pKaが6以上の塩基性化合物としては、下記化6に示  
す一般式(3)で表わされる化合物が好ましい。

【0025】

【化6】



【0026】上記一般式(3)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および  
 $R^5$ は、水素原子、フェニル基、またはアルキル基のい  
ずれかであり、少なくとも1つは芳香環を有する。さら  
にその一部がアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カル  
ボキシ基、シアノ基、またはニトロ基によって置換さ  
れていてもよい。

10 【0027】前記塩基性化合物の含有量は、好ましくは  
酸発生剤の10モル%以上20モル%以下である。10  
モル%未満では、塩基性化合物の効果を発揮すること  
ができず、一方、20モル%を越えると、感度の低下が著  
しくなってしまう。

【0028】本発明の感光性組成物は、以上の成分に加  
えて、アルカリ可溶性樹脂を配合してもよい。かかるア  
ルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ヒドロキシ基が導  
入されたアリール基を含む樹脂またはカルボキシ基を含  
む樹脂が好適である。その具体例としては、フェノール  
20 ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレ  
ノールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、イソプロ  
ベニルフェノール樹脂、ビニルフェノールとアクリル  
酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン  
誘導体等との共重合体、イソプロベニルフェノールとア  
クリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、ス  
チレン誘導体等との共重合体、スチレン誘導体とアクリ  
ル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸、  
マレイン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル等との  
共重合体、またはこれらのポリマーにケイ素を含む化合  
30 物を挙げることができる。

【0029】これらのアルカリ可溶性樹脂は、レジスト  
コントラスト、溶解速度調整のために、2種以上を混合  
して用いてもよい。さらに、本発明の感光性組成物に  
は、必要に応じて塗布改質剤としての界面活性剤、ある  
いは他のポリマー、例えば、エポキシ樹脂、ポリメチル  
メタクリレート、ポリメチルアクリレート、プロピレン  
オキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリスチレン、  
又は反射防止剤としての染料を配合してもよい。

【0030】本発明の感光性組成物は、溶解抑止基を有  
40 する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生する化  
合物、及び必要に応じてアルカリ可溶性樹脂や他の添加  
剤等を有機溶剤に溶解させ、この溶液を濾過すること  
により調製され得る。ここで用いる有機溶剤としては、例  
えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケト  
ン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メチル  
セロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロ  
ソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセ  
ロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソア  
ミル、γ-ブチラクトン、3-メトキシプロピオン酸  
50 メチル等のエステル系溶媒などを挙げるができる。

さらに、感光性組成物によっては、溶解性を向上させるために、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリジノン等を用いてもよい。また、近年低毒性溶媒への代替溶媒として、メチルプロピオン酸メチルなどのプロピオン酸誘導体、乳酸エチルなどの乳酸エステル類、PGMEA（プロピレングリコールモノエチルアセテート）などの溶媒が候補に挙げられている。

【0031】これらの溶剤は、単独で使用しても、混合物の形で使用してもよい。また、これらの溶剤は、キシレン、トルエン、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含んでもよい。

【0032】次に、本発明の感光性組成物を用いたレジストパターン形成方法を説明する。まず、上記有機溶媒に溶解された感光性組成物を、回転塗布法又はディッピング法により基板上に塗布した後、150℃以下、より好ましくは70～120℃で乾燥してレジスト膜を形成する。ここに用いる基板としては、例えば、シリコンウエハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成されたシリコンウエハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族化合物半導体ウエハ等を挙げることができる。また、クロム又は酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SiO<sub>2</sub>コート基板等を使用してもよい。

【0033】次に、前記レジスト膜にパターン露光、即ち、所定のマスクパターンを介して露光を行なう。このパターン露光に用いられる露光光線としては、例えば、低圧水銀ランプのi線、h線、g線、キセノンランプ光、KrFやArFのエキシマレーザのようなdeep UV等の各種紫外線、X線、電子線、γ線、イオンビーム等が使用され得る。パターン露光の具体的な方法としては、紫外線、X線を用いる場合、前記レジスト膜に、所定のマスクパターンを介して選択的な露光を行なう。一方、電子線、イオンビーム等を用いる場合、マスクを用いずこれら放射線を走査して、前記レジスト膜に直接パターン露光を行なう。なお、吸収波長の影響を無視できるので、電子線、X線等を用いることが特に有効である。

【0034】続いて、パターン露光後のレジスト膜を、約50～120℃、好ましくは約60～90℃で熱処理（ベーキング）する。かかるベーキングによって、レジスト膜の露光部では、酸発生剤より生じた酸が拡散し、酸により分解する置換基を有する化合物と反応する。当該温度が50℃未満であると、酸発生剤より生じた酸を、酸により分解する置換基を有する化合物と十分に反応させることができない恐れがあり、120℃を越えると、レジスト膜の露光部および未露光部にわたって、過度の分解や硬化が発生する恐れがある。

【0035】こうして、酸により分解する置換基を有する化合物はその置換基が分解してアルカリ可溶性の化合

物に変化する。尚、室温においても充分長時間放置することにより、PEBと同等の効果をを得ることができる。

【0036】次いで、ベーキング後のレジスト膜をアルカリ溶液を用いて浸漬法、スプレー法等にしたがって現像処理することにより、レジスト膜の露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アルカリ水溶液、これらにアルコール、界面活性剤等を添加したものを挙げることができる。現像処理後の基板及びレジスト膜（レジストパターン）に対しては、水等を用いてリンス処理を施し、更に乾燥させる。

【0037】

【作用】化学増幅型レジストを用いたパターン形成は、露光により発生した酸がレジスト膜中に拡散して溶解抑制基を分解し、露光部分の現像液への溶解速度を増大させることにより行なわれるので、溶解抑制基を分解するのに十分な量の酸が必要である。この酸は、基板素材の影響を受け、特にクロムマスク基板等を用いた場合には、溶解抑制基を分解すべき酸を失活させる汚染物質が基板側からレジスト膜中に拡散する。酸失活物質がレジスト膜中に拡散することによって、基板付近での酸濃度が稀薄になるので、露光後ベーキング（PEB）工程における溶解抑制基の分解率が低下し、その結果、基板付近におけるレジスト膜の溶解速度が減少してパターンの裾引きが発生する。

【0038】本発明の感光性組成物においては、失活物質の拡散により失活する酸の量に対し、露光により発生する酸の量が十分に大きくなるように、溶解抑制基の5モル%以上の酸発生剤を含有しているので、酸失活物質が基板側からレジスト膜中に拡散しても、その影響は小さく、酸の機能を低下させることはない。したがって、基板付近におけるレジスト膜の溶解速度を、バルク中での溶解速度と同等に維持することができ、裾引きが低減された断面矩形の良好なパターンを形成することができる。

【0039】また、化学増幅型レジストは、環境安定性の不足という問題を有しており、これを克服する手段として、例えば塩基性化合物を添加することが検討されている。しかしながら、塩基性化合物を添加した場合には、レジストの感度が低下するという問題が生じ、化学増幅型レジストの効果を十分に発揮させることができなかった。

【0040】本発明者らは、pKaが6以下の塩基性化合物は、レジストの感度を許容範囲以上に低下させることなく、その環境安定性を向上させる作用を有すること

を見出だした。

【0041】すなわち、 $pK_a$ が6以下の塩基性化合物を添加することにより、プロセス間の引き置き時間、およびPEB温度のパターン寸法に及ぼす影響を低減し、断面形状を改善したパターンを形成可能であって、かつ、塩基性化合物を添加しないレジスト組成物と比較して感度低下が許容範囲内であるレジスト組成物を提供することができる。

【0042】したがって、本発明の感光性組成物を用いることによって、裾引きの発生の防止に加えて、T-Toppingの形成が防止されるので、断面がよりいっそう矩形のパターンを形成することができる。さらに、基板面内におけるパターン寸法のばらつきを低減し、面内寸法均一性を大幅に向上させることができる。

【0043】

【実施例】以下に、本発明の具体例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。なお、感光性組成物としては、以下の具体例に限られることなく、本発明の目的である基板、および環境に由来する失活物質の稀釈作用を発揮できる化合物であれば、任意の化合物を使用することができる。

(実施例 I)

10 (感光性組成物の調製) 下記表1に示す組成比の溶解抑制基を有する化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び酸発生剤をエチルセロソルブアセテートに溶解して固形成分20重量部の感光性組成物溶液を得た。

【0044】

【表1】



| 実施例  | 7ルカリ可溶性樹脂 | *1          | 酸発生剤               | 基板                   | 露光     | P E B    | バタンジョアイル |
|------|-----------|-------------|--------------------|----------------------|--------|----------|----------|
| 1    | PH-1 15g  | TBHS 85g    | AG-1 3g (6 mol%)   | クロムマスク               | 電子線    | 70°C×3分  | 裾無し      |
| 2    | PH-1 15g  | TBHS 85g    | AG-1 5g (10 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 3    | PH-1 15g  | TBAP 85g    | AG-1 5g (10 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 4    | PH-1 15g  | TBAP 85g    | AG-1 7g (14 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 5    | PH-1 15g  | TBAP 85g    | AG-1 10g (20 mol%) | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 6    | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-2 7g (13 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 7    | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-1 7g (13 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 8    | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-2 7g (13 mol%)  | シリコン基板               | X線777γ | 80°C×3分  | 裾無し      |
| 9    | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-2 7g (13 mol%)  | BPSG/Si              | X線777γ | 80°C×3分  | 裾無し      |
| 10   | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-2 7g (13 mol%)  | SiO <sub>2</sub> /Si | X線777γ | 80°C×3分  | 裾無し      |
| 11   | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-2 7g (13 mol%)  | カーボン膜/Si             | X線777γ | 80°C×3分  | 裾無し      |
| 12   | PH-1 60g  | CP-TBOC 40g | AG-1 7g (12 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 90°C×3分  | 裾無し      |
| 13   | PH-2 10g  | TBAP 90g    | AG-1 7g (14 mol%)  | クロムマスク               | 電子線    | 60°C×3分  | 裾無し      |
| 比較例1 | PH-1 10g  | TBAP 90g    | AG-1 1g (2 mol%)   | クロムマスク               | 電子線    | 110°C×3分 | 裾有り      |

\*1: 溶解抑止基を有する化合物

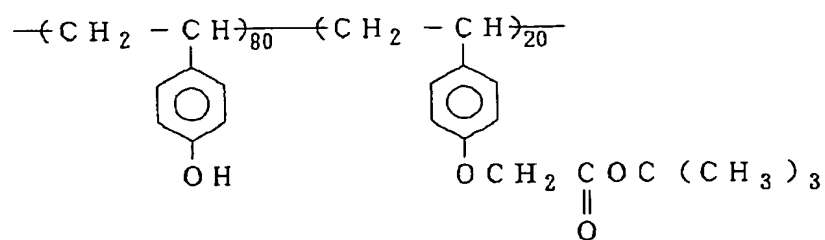
なお、使用した溶解抑止基を有する化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び酸発生剤を、それぞれ化7、化8および化9に示す。

【0045】

40 【化7】

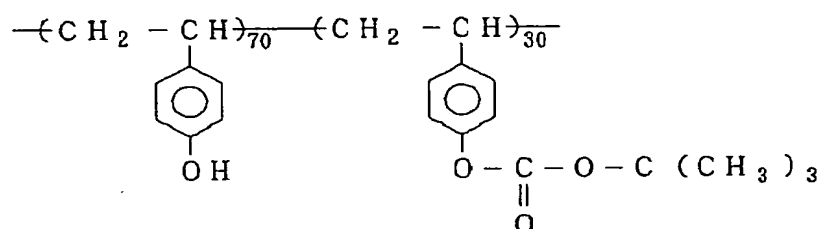
15

TBAP

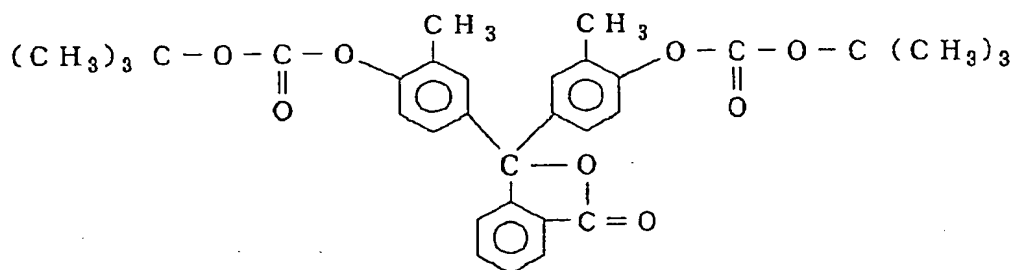


16

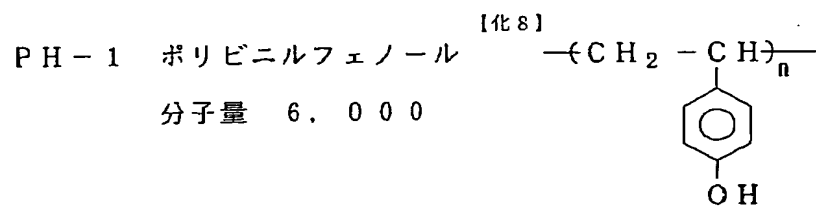
TBHS



CP-TBOC



[ 0 0 4 6 ]



PH-2 一部水素添加ポリビニルフェノール

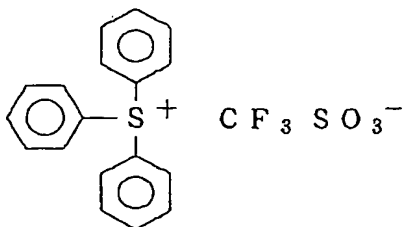
(丸善石油化学製)

分子量 6, 0 0 0

[ 0 0 4 7 ]

[化9]

AG-1



AG-2



(パターンの形成) 得られた感光性樹脂組成物を、スピンコート法により 0.6  $\mu$ m の膜厚で所定の基板上に塗布し、120℃でプリベークを行なってレジスト膜を形成した。さらに、所定の条件で露光し、ホットプレート上で PEB を行なった後、アルカリ現像液 (AD-10: 多摩化学製) で現像した。

【0048】各実施例で用いた基板、露光用光源および PEB 条件は、上記表 1 に示すとおりである。得られた各パターンについて、SEM によりその断面を観察したところ、本発明の感光性組成物 (実施例 1~13) を用いて形成したパターンは、いずれも裾引きのない良好な断面を有していることがわかった。

【0049】比較例として、酸発生剤濃度が溶解抑制基の 2 モル%である感光性組成物 (比較例 1) を調製し、表 1 に示す条件で露光、PEB および現像処理を行なったところ、シリコンウエハ上では矩形性のよいパターンが得られたが、クロママスク基板上では裾引きが生じた。

【0050】このように、溶解抑制基の 5 モル%以上の酸発生剤を含有する本発明の感光性組成物を用いること

により、断面の裾引きが低減されたパターンを形成できることがわかる。

(実施例 II) アルカリ可溶性樹脂 (PH-1)、溶解抑制基を有する化合物 (TBAP)、および酸発生剤 (AG-1) を下記表 2 に示す組成で調製し、pKa の異なる塩基性化合物をそれぞれに添加して、実験例 1~5 の感光性組成物を得た。なお、塩基性化合物の添加量は、いずれも酸発生剤の 20 モル%とした。さらに、塩基性化合物を添加しない以外は、同様の組成の感光性組成物を調製して、比較例 2 とした。各感光性組成物をシリコンウエハ上にスピンコートし、低圧水銀灯で 10 秒間露光し、60℃で 3 分間 PEB を行なった後、アルカリ現像液 (AD-10: 多摩化学製) で露光部を現像した。各実験例 1~5 および比較例 2 の感光性組成物を塗布したレジスト膜の現像時間を測定し、下記表 2 にまとめた。なお、現像時間とは、ウエハを現像液に浸漬した後、目視により観察し、レジスト膜の露光部が完全に溶解するまでの時間を表わす。

20 【0051】

【表 2】

|       | PH-1 | TBAP | AG-1  | 塩基性化合物            | pKa  | 現像時間<br>(分) |
|-------|------|------|-------|-------------------|------|-------------|
| 実験例 1 | 10 g | 90 g | 1.5 g | ジブチルアミン<br>DBU    | 11.2 | 3.9         |
| 実験例 2 | 10 g | 90 g | 1.5 g | ピペリジン<br>PP       | 11.1 | 4.2         |
| 実験例 3 | 10 g | 90 g | 1.5 g | トリエタノールアミン<br>TEA | 7.8  | 3.7         |
| 実験例 4 | 10 g | 90 g | 1.5 g | ピリジン<br>PY        | 5.2  | 2.3         |
| 実験例 5 | 10 g | 90 g | 1.5 g | N-メチルアニリン<br>NMA  | 4.6  | 1.1         |
| 比較例 2 | 10 g | 90 g | 1.5 g | —                 |      | 0.8         |

【0052】表 2 からわかるように、pKa が 6 を越える塩基性化合物を添加した感光性組成物 (実験例 1~3) の現像時間は、塩基性化合物を添加しない感光性組成物 (比較例 2) と比較して著しく長くなっており、塩基性化合物の添加により感度が低下したことがわかる。一方、pKa が 6 以下の塩基性化合物を添加した感光性組成物 (実験例 4、5) の場合には、若干の現像時間の

増加があるものの、その割合は許容範囲内である。

【0053】現像時間の増加 (感度低下) は、塩基性化合物を添加しない感光性組成物の現像時間の 2~3 倍の範囲内であれば許容し得るので、過剰の感度低下を引き起こすことなく、塩基性化合物の効果をj得るためには、添加される塩基性化合物の pKa は 6 以下が好ましいことがわかる。

(感光性組成物の調製) アルカリ可溶性樹脂 (PH-1)、溶解抑制基を有する化合物 (TBAP)、酸発生剤 (AG-1)、および  $pK_a$  が 6 以下の塩基性化合物 (NMA) を、下記表 3 に示す組成でエチルセロソルブアセテートに溶解して実施例 14~18 の感光性組成物溶液を調製した。さらに、NMA を加えない以外は同様

| レジスト  | PH-1 | TBAP | AG-1 | NMA (AG-1に対する量)   |
|-------|------|------|------|-------------------|
| 実施例14 | 10 g | 90 g | 7 g  | 0.036 g (2 mol%)  |
| 実施例15 | 10 g | 90 g | 7 g  | 0.073 g (4 mol%)  |
| 実施例16 | 10 g | 90 g | 7 g  | 0.109 g (6 mol%)  |
| 実施例17 | 10 g | 90 g | 7 g  | 0.164 g (9 mol%)  |
| 実施例18 | 10 g | 90 g | 7 g  | 0.218 g (12 mol%) |
| 比較例3  | 10 g | 90 g | 7 g  | 0                 |

【0055】得られた感光性樹脂組成物を、スピンコート法により 0.6  $\mu m$  の膜厚でクロム基板上に塗布し、120℃でプリバークを行なってレジスト膜とを形成した。さらに、電子ビーム描画装置による露光、60℃のホットプレート上で3分間PEBを行なった後、アルカリ現像液 (AD-10:多摩化学製) で現像してパターンを形成した。

【0056】得られた各パターンの断面をSEMにより観察したところ、本発明の感光性組成物 (実施例 14~18) を用いて形成されたパターンは、いずれも矩形に近い良好な断面が得られた。これに対して、NMA を含有しない感光性組成物 (比較例 3) を用いて形成されたパターン間のスペース寸法は、基板側に比較して表面側が狭くなっていた。

【0057】次に、実施例 18 および比較例 3 の感光性組成物を用いて、それぞれを基板に塗布後、露光、PEB までの放置時間を変える以外は上述と同様の工程でパターンを形成した。なお、感光性組成物を塗布後の基板は、清浄雰囲気下に放置し、スペースの設計寸法は 2  $\mu m$  とした。所定時間放置して形成されたパターン表面のスペース寸法を測定し、放置時間に対してプロットした結果を図 1 に示す。

【0058】図 1 中、曲線 a および b は、それぞれ実施例 18 および比較例 3 の感光性組成物の特性を表わす。図 1 に示すように、NMA を含有しない比較例 3 の組成物 (曲線 b) では、清浄雰囲気下に放置後 2 時間で、パターン表面のスペース寸法は大幅に減少し、2 時間 45 分放置した場合には全く解像されなかった。なお、比較例 3 の感光性組成物を塗布した基板を汚染雰囲気下に放置した場合には、30 分経過でパターンが解像されなくなった。これに対し、NMA を 12 モル% 含有する組成物 (曲線 a) は、清浄雰囲気では 3 時間以上経過でも、若干の感度低下が観察されるのみであり、この程度の感度低下は許容範囲内である。なお、実施例 18 の組成物

の組成比で前記 3 つの成分をエチルセロソルブアセテートに溶解して、比較例 3 の感光性組成物溶液を得た。なお、各溶液中の固形成分は 20 重量部である。

【0054】

【表 3】

を塗布した基板を、汚染雰囲気下に放置した場合にも同様の結果が得られた。

【0059】したがって、 $pK_a$  が 6 以上の塩基性化合物を添加することにより、無添加の場合と比較して、感光性組成物の環境安定性が大幅に向上したことがわかる。次に、各感光性組成物について、PEB 温度を変える以外は、上述と同様の工程で、スペースの設計寸法が 1  $\mu m$  のパターンを形成し、PEB 温度とパターンの裾部のスペース寸法との関係を調べた。各実施例および比較例について得られた結果を図 2 に示す。

【0060】図 2 に示すように、裾部のスペース寸法は、PEB 温度が高くなるにつれて、増加する傾向にあるが、特に、NMA を含有しない感光性組成物 (比較例 3) の場合には、裾部スペース寸法は著しく増加している。これに対し、本発明の感光性組成物 (実施例 14~18) を用いた場合には、裾部スペース寸法の増加は許容範囲内にとどまっている。

【0061】さらに、PEB 温度を変えて形成した各パターンの上部と裾部とのスペース寸法の差を測定し、図 3 にまとめた。図 3 に示すように、いずれの感光性組成物も、PEB 温度が高くなるにつれてパターン上部と裾部との寸法差が大きくなるが、特に、比較例 3 では寸法差の増加が著しい。すなわち、図 4 (b) に示すように、上部スペース寸法 ( $d_1$ ) と裾部スペース寸法 ( $d_2$ ) との差 ( $d_1 - d_2$ ) が負の値となり、オーバーハング状のパターンプロファイルとなる。

【0062】NMA を添加した本発明の感光性組成物の場合には、スペースの上部と裾部との寸法差は比較的小さく、特に、NMA の添加量が増加するにしたがって小さくなる。すなわち、図 4 (a) に示すように、上部スペース寸法 ( $d_1$ ) と裾部スペース寸法 ( $d_2$ ) とがほぼ等しくなり、パターンの断面形状はよりいっそう矩形に近付く傾向にある。

【0063】また、本発明の感光性組成物 (実施例 14

〜18)について、露光量に対する感度を求めたところ、NMAを添加することにより著しく低下することはなく、実用的な範囲内におさまっていることがわかった。

【0064】さらに、NMA添加量と、基板面内におけるパターン寸法のばらつきとの関係を調べた。具体的には、0、2、4、6、12、および20モル%の添加量でNMAを添加した複数の感光性組成物を使用し、以下のような工程でパターンを形成した。各感光性組成物を、5インチクロムマスクブランクス上にスピンコート法により0.6 $\mu$ mの膜厚で塗布し、120℃によるプリベークを行なって、レジスト膜を形成した。さらに、レジスト膜の90mm四方内に電子線により素子パターンを描画し、60℃3分間のPEBを行なった後、アルカリ現像液で現像してパターンを形成した。なお、スペースの設計寸法は2 $\mu$ mとした。

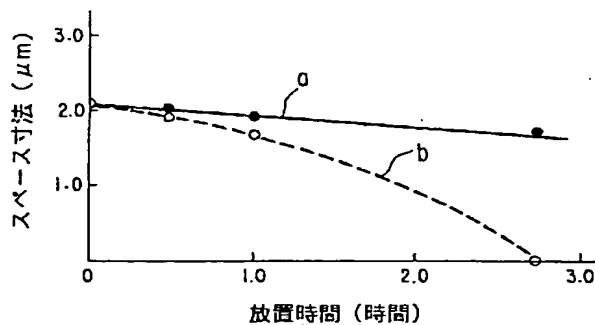
【0065】各感光性組成物を用いて得られたレジストパターンの寸法を、それぞれについて30点測定し、その際の寸法ばらつき $\sigma$  ( $\mu$ m)を算出して、図5に示すようにNMA添加量に対してプロットした。

【0066】図5に示すように、NMAを添加しない場合には、パターン寸法のばらつきは大きい。NMA添加量が増加するにつれて、ばらつきは小さくなり、面内寸法均一性が向上した。

【0067】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、

【図1】



パターンの据引きを低減し、それによって解像性を大幅に向上させたレジストパターンを得ることを可能とした感光性組成物が提供される。さらに、pKaが6以下の塩基性化合物を添加することによって、著しい感度低下を引き起こすことなく、レジストの環境安定性を増加させるので、レジストパターンの解像性、および、基板面内におけるパターンの寸法均一性を大幅に向上させることができる。かかる感光性組成物は、電子部品の微細加工等のフォトリソグラフィ技術において有効であり、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】露光後放置時間とスペース寸法変化との関係を示すグラフ図。

【図2】PEB温度によるレジスト感度変化を示すグラフ図。

【図3】PEB温度によるパターンプロファイル変化を示すグラフ図。

【図4】パターン形状を示す断面図。

【図5】NMA添加量と寸法ばらつき $\sigma$ との関係を示すグラフ図。

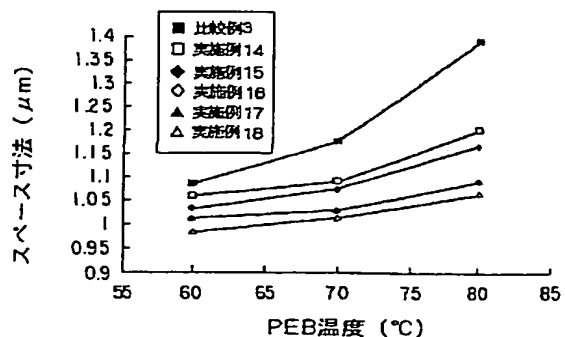
【符号の説明】

1…基板、2…レジストパターン

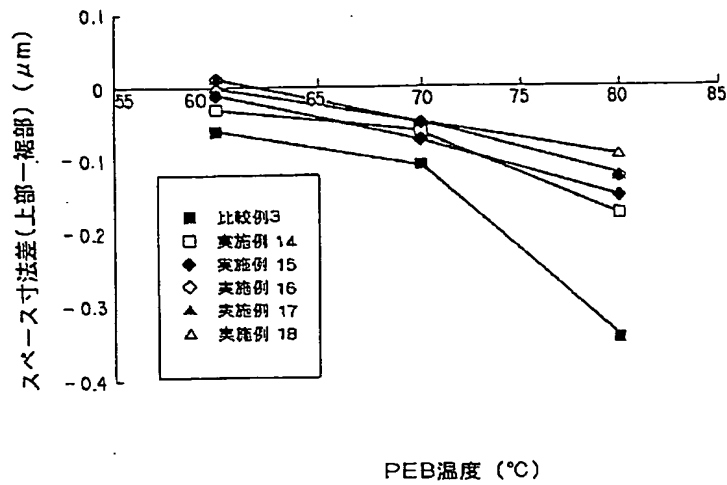
a…本発明の感光性組成物の露光後放置時間と寸法変化との関係を示す曲線

b…比較例2の感光性組成物の露光後放置時間と寸法変化との関係を示す曲線

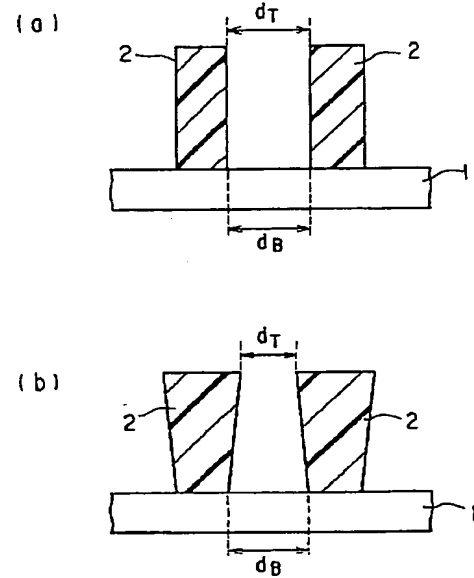
【図2】



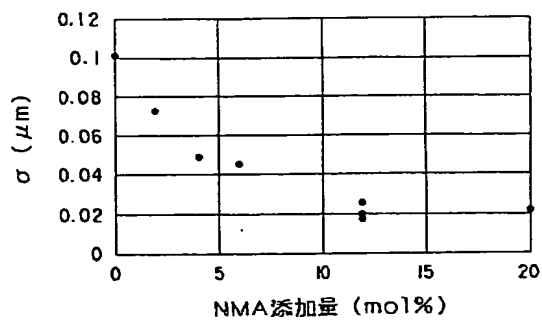
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 本宮 明典  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 城内 貴士  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝多摩川工場内

(72)発明者 若林 弘光  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中瀬 真  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内